

Новые фторсодержащие мономеры для полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью

Розенталь Ю.С., Калачик Т.М., Бегунов Р.С.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль.
Факс: 4852 797751; тел: 4852 797751; E-mail: begunov@bio.uni Yar.ac.ru

Предложена общая концепция синтеза фторсодержащих мономеров для гетерополиариленов с низкой диэлектрической проницаемостью. Отработаны методики синтеза трехядерных фторсодержащих мономеров для полиимидов, позволяющие получать требуемые вещества с высоким выходом и полимерной степенью чистоты.

Введение

В последнее время все более актуальной становится проблема создания пленочных материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью, которые могут использоваться в качестве межслойных диэлектриков в пакетах мультиинтегральных схем. Известно, что скорость распространения электрических импульсов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды. Кроме того, минимальное расстояние между линиями в интегральных схемах лимитируется «шумами», возникающими вследствие зависимость от диэлектрической проницаемости изолирующего материала «перекрестного эффекта» — токов, наведенных в проводниках вблизи линий активного сигнала. Поэтому при уменьшении диэлектрической проницаемости среды сокращается время технологического цикла и появляется возможность повышения плотности интегральных схем.

Дополнительные требования к материалам для межслойных диэлектриков - высокие термические и механические характеристики. В наибольшей степени этим требованиям отвечают конденсационные органические полимеры. К ним относятся ароматические гетеро- и карбоцепные полимеры. Наибольшее внимание исследователей привлекли гидрофобные и неполяризуемые фторсодержащие конденсационные органические полимеры. Введение фтора в макромолекулы конденсационных полимеров приводит к увеличению их гидрофобности и свободного объема при одновременном уменьшении поляризуемости. В ряду различных подходов к введению фтора в макромолекулы наибольшее распространение получило использование мономеров с гексафторпропан-2,2-диильными, трифторметильными и перфторароматическими группами. Из фторсодержащих полимеров большой интерес вызывают полиимиды, получаемые в результате гетерополиконденсации фторсодержащих ароматических диаминов с различными диангидами. При этом используемые в качестве мономеров ароматические диамины как правило малодоступны и имеют высокую стоимость. Поэтому целью работы было создание общей концепции синтеза фторсодержащих мономеров для

гетерополиариленов с низкой диэлектрической проницаемостью.

Результаты и обсуждение

Анализ литературных данных показал, что молекула мономера – это полиядерная структура, не содержащая полярных заместителей и гидрофильных фрагментов, и имеющая в своем составе не менее двух аминогрупп. Обычно подобные соединения получают в ходе реакции ароматического нуклеофильного замещения при взаимодействии 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана с галогеннитробензолами или декафторбифенила с нитрофенолами с последующим восстановлением. Эта схема и была использована в данной работе для получения не описанных в литературе фторсодержащих мономеров, с той лишь разницей, что вместо малодоступных и дорогостоящих 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и декафторбифенила предлагается использовать в синтезе дешевый и легкодоступный 2-нитро-4-трифторметилхлорбензол.

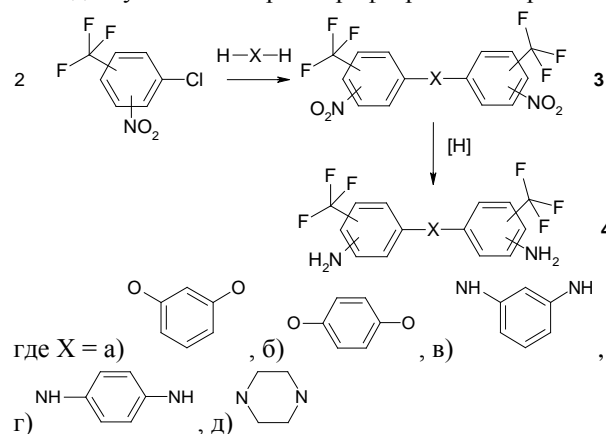


Схема 1. Схема синтеза фторсодержащих мономеров для гетерополиариленов с низкой диэлектрической проницаемостью

Согласно схеме превращения формирование 3-х ядерной структуры мономера происходит в результате реакции ароматического нуклеофильного замещения. Поэтому на первом этапе работы были изучены закономерности данного процесса. Реакцию

проводили в среде апротонного биполярного растворителя – ДМСО в течение 4 ч.

Было изучено влияние депротонирующего агента и температуры процесса на выход продуктов ароматического нуклеофильного замещения. Установлено, что для реакции S_NAr при использовании в качестве бинуклеофила пиперазина, *m*-фенилен- и *n*-фенилендиамин наибольший выход наблюдается в условиях, где в качестве депротонирующего агента выступает триэтиламин при температуре реакции равной 105 °С. Понижение выхода продукта при повышенных температурах объясняется протеканием побочных процессов, связанных, например, с участием конечного продукта в дальнейших превращениях. Для *O,O*-бинуклеофила – резорцина и гидрохинона, наиболее оптимальным является использование K_2CO_3 и при температуре процесса: 110 °С. Во всех случаях предварительная продувка реакционной массы инертным газом увеличивала выход продукта реакции на 6-11 %.

На второй стадии синтеза фторсодержащих мономеров для полиимидов было осуществлено восстановление трехядерных динитросубстратов.

Восстановление нитрогруппы до amino- проходит через ряд стадий на каждой из которых возможно образование различных побочных продуктов. Поэтому для получения высокочистых полиядерных диаминов необходимо проведение комплекса исследований, в ходе которых нужно установить факторы, влияющие на протекание процесса восстановления. С этой целью было исследовано влияние таких факторов как природа восстанавливающего агента, природа растворителя и температура процесса. Результаты исследований представлены в табл. 1-5.

Как видно из данных таблицы наиболее хорошие выхода целевых полиядерных диаминов были получены при использовании в качестве восстанавливающего агента хлорида олова (II) и хлорида титана (III). Эти два восстанавливающих агента и были использованы в ходе дальнейших исследований.

Анализ полученных результатов (табл. 2) показал, что температура не оказывает существенного влияния на протекание процесса восстановления. Некоторое снижение выходов целевых продуктов при проведении реакции в интервале температур 20-30 °С объясняется, по-видимому, снижением растворимости исходных динитросубстратов,

Табл. 1. Влияние природы восстанавливающего агента выход (%) продуктов реакции восстановления полиядерных нитросубстратов [50 °С, этанол- H_2O -HCl]

Соединение	Восстанавливающий агент						
	TiCl ₃	SnCl ₂	FeCl ₂	VCl ₃	Pt/C	Pd/C	NaH
4 а	94	95	92	89	81	84	85
4 б	92	97	91	90	83	85	82
4 в	97	96	89	84	79	81	76
4 г	91	93	94	89	84	75	71
4 д	98	97	95	87	87	84	84

Табл. 2. Влияние температуры на выход (%) продуктов реакции восстановления [SnCl₂, 0,5 ч, этанол- H_2O -HCl]

Соединение	Температура °С							
	20	25	30	35	40	45	50	55
4 а	87	89	94	93	95	94	95	96
4 б	85	86	89	92	94	96	97	96
4 в	87	88	90	91	93	96	96	95
4 г	86	87	87	89	90	92	93	93
4 д	91	91	92	94	96	98	97	97

поэтому восстановление протекает частично в гетерофазных условиях. Наиболее подходящей температурой для проведения процесса восстановления веществ 3 а-д SnCl₂ является 50-55 °С.

При использовании в качестве восстанавливающего агента TiCl₃ температура оказывает еще меньшее влияние, по сравнению с применением SnCl₂ (табл. 2 и 3). Наибольший выход наблюдается при температуре 45-50 °С.

Табл. 3. Влияние температуры на выход (%) продуктов реакции восстановления [TiCl₃, 0,5 ч, этанол- H_2O -HCl]

Соединение	Температура, °С							
	20	25	30	35	40	45	50	55
4 а	90	90	91	93	93	94	94	93
4 б	86	86	89	89	90	91	92	93
4 в	87	89	91	93	94	96	97	94
4 г	84	86	87	89	90	90	91	90
4 д	89	90	91	93	96	97	98	97

В качестве растворителя обычно при восстановлении нитроароматических продуктов хлоридами металлов переменной степени окисления используются низшие алифатические спирты. Применение других растворителей, таких как ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, ацетон часто приводит к протеканию альтернативных восстановлению процессов. Поэтому для исследований были использованы низшие алифатические спирты (табл. 4, 5).

При восстановлении трехядерных динитросубстратов хлоридом олова (II) наибольший выход диаминопродуктов был получен при

Табл. 4. Влияние природы растворителя на выход (%) продуктов реакции восстановления [SnCl₂, 0,5 ч, спирт- H_2O -HCl, 50 °С]

Соединение	Растворитель					
	MeOH	EtOH	PrOH	i-PrOH	BuOH	i-BuOH
4 а	96	95	93	93	86	89
4 б	97	97	95	93	87	91
4 в	96	96	94	95	85	88
4 г	94	93	92	90	84	83
4 д	94	97	96	97	91	92

Табл. 5. Влияние природы растворителя на выход (%) продуктов реакции восстановления $[\text{TiCl}_3, 0,5 \text{ ч, спирт-H}_2\text{O-HCl, } 50^\circ\text{C}]$

Соединение	Растворитель					
	MeOH	EtOH	PrOH	i-PrOH	BuOH	i-BuOH
4 а	97	94	90	90	87	88
4 б	95	92	89	88	86	86
4 в	98	97	93	94	85	87
4 г	95	91	89	89	86	86
4 д	98	98	96	95	90	91

использовании метилового и этилового спиртов (табл. 4). Однако следует отметить, что природа спирта не оказывала сильного влияния на протекании реакции восстановления. Более низкий выход продуктов при проведении реакции в изобутиловом и бутиловом спиртах связан с плохой смешиваемостью последних с водным раствором восстанавливающего агента. Поэтому восстановление протекало в гетерофазных условиях, что значительно снижало скорость реакции.

В отличие от восстановления SnCl_2 при использовании хлорида титана (III) природа спирта оказывала существенное влияние на выход целевых продуктов реакции восстановления. Данный факт, по-видимому, связан с тем, что восстановление TiCl_3 протекает по внешнесферному механизму, а не по внутрисферному как при применении хлорида олова (II), и не требует перестройки сольватной оболочки восстанавливаемого субстрата, которую составляют молекулы спирта. В целом, анализируя данные таблицы 5 лучше всего для осуществления процесса восстановления хлоридом титана (III) подходит метиловый спирт.

Таким образом, в результате исследований были установлены факторы влияющие на процесс восстановления полиядерных динитросоединений, содержащих фторсодержащие заместители. Показано, что существенное влияние на выхода целевых продуктов оказывает природа восстанавливающего агента. Наиболее подходящими из исследованных являются TiCl_3 и SnCl_2 . Исходя из экономических соображений хлорид олова (II) представляется более перспективным для использования в качестве восстанавливающего агента. В отличие от хлорида титана (III) данный донор электронов в ходе восстановления динитросубстрата отдает в два раза больше электронов и поэтому требуется в меньшем количестве. Температура и природа растворителя не оказывают существенного влияния на выход продуктов восстановления, что позволяет варьировать условия процесса. Так, наиболее хорошие результаты получаются при проведении процесса восстановления в метиловом или этиловом спиртах и при температуре $45 - 55^\circ\text{C}$. Поэтому для получения могут быть предложены следующие условия:

- восстанавливающий агент -хлорид олова(II);
- растворитель – этанол;
- температура процесса – 50°C .

Экспериментальная часть

Методика взаимодействия 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола с о,о-бинуклеофилами

К раствору 0.009 моль 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола в диметилсульфоксиде при перемешивании вносится 0.0135 моль карбоната калия и 0.0045 моль О,О- бинуклеофила. Реакционная масса перемешивается 4 ч при температуре 110°C . После охлаждения реакционная масса выливается в воду. Выпавший осадок отделяется фильтрованием. Выход 1,3-бис(2-нитро-4-трифторметилфенокси)бензола 87 % (3 а). Тпл = $122-125^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-нитро-4-трифторметилфенокси)бензола 88 % (3 б). Тпл = $151-153^\circ\text{C}$.

Методика взаимодействия 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола с п,п-бинуклеофилами

К раствору 0.009 моль 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола в диметилсульфоксиде при перемешивании вносится 0.027 моль карбоната калия и 0.0045 моль N,N- бинуклеофила. Реакционная масса перемешивается 4 ч при температуре 105°C . После охлаждения реакционная масса выливается в воду. Выпавший осадок отделяется фильтрованием. Выход 1,3-бис(2-нитро-4-трифторметилфениламино)бензола 86 % (3 в). Тпл = $134-137^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-нитро-4-трифторметилфениламино)бензола 84 % (3 г). Тпл = $168-171^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-нитро-4-трифторметилфенил)пиперазина 97 % (3 д). Тпл = $180-181^\circ\text{C}$.

Методика восстановления полифункциональных динитроаренов, содержащих объемные фторированные заместители

К раствору 0.001 моль динитропродукта (3 а-д) в этаноле при температуре 50°C вносится раствор 0.006 моль SnCl_2 в 6 %-ной HCl и перемешивается при данной температуре 0.5 ч. После охлаждения реакционная масса обрабатывается водным раствором аммиака до pH = 8 и экстрагируется несколькими порциями хлороформа. Продукт реакции выделяется отгонкой хлороформа. Выход 1,3-бис(2-амино-4-трифторметилфенокси)бензола 95 % (4 а). Тпл = $134-136^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-амино-4-трифторметилфенокси)бензола 97 % (4 б). Тпл = $189-191^\circ\text{C}$. Выход 1,3-бис(2-амино-4-трифторметилфениламино)бензола 96 % (4 в). Тпл = $154-157^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-амино-4-трифторметилфениламино)бензола 93 % (4 г). Тпл = $195-198^\circ\text{C}$. Выход 1,4-бис(2-амино-4-трифторметилфенил)пиперазина 97 % (4 д). Тпл = $201-204^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт П 1151).